



TITLE:

イソシアン酸エステルに関する
2,3の反応に関する研究(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

長沢, 淳夫

CITATION:

長沢, 淳夫. イソシアン酸エステルに関する2,3の反応に関する研究.
京都大学, 1967, 工学博士

ISSUE DATE:

1967-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212148>

RIGHT:

氏 名	長 沢 淳 夫
	なが さわ あつ お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 122 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 42 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 燃 料 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	イソシアン酸エステルの関与する2,3の反応に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 福井謙一 教授 新宮春男 教授 米沢貞次郎

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、イソシアン酸エステルの関与する2,3の反応に関する研究と題し、2編9章よりなっている。

第1編はイソシアン酸エステルのウレタン化反応と重合反応とについて研究したものである。まず、第1章においてこの方面における従来の知見を総括してそのいまだ不十分な面を指摘し、本研究において意図したところを明確にしている。

第2章はジメチルホルムアミド中におけるイソシアン酸エステルのウレタン化および重合について速度論的に研究した結果をまとめたものである。この溶媒中ではウレタン化はイソシアン酸エステルについて一次、アルコールについて一次の単純な二次式に従って経過し、その速度定数はキシレン中の値に比して約10倍の大きさをもつこと、また、n- および s- のブチルエステルの速度定数の比較においては n- ブチルエステルの方が大きいことなどを認めている。さらにジメチルホルムアミド中で安息香酸ナトリウム、シアン酸カリウムなどの弱アルカリ性塩を触媒としてイソシアン酸アルキルの重合を行なった結果、生成物はイソシアヌル酸アルキルであって、その反応はイソシアン酸アルキルについて三次式に従って経過し、また n- および s- のブチルエステルの速度定数を比べると、s- エステルの方が大きく、さらにシアン酸カリウムは安息香酸ナトリウムより大きい重合促進効果を示すことなどをみだしている。なお芳香族イソシアン酸エステルではすでに知られているように三量化のほかに二量化も併起するが、その速度解析を行なったところ、低温では三量化と二量化とは競争的におこり、その速度定数の比は反応温度の上昇とともに増大すること、および通常の実験条件下では反応初期における三量化の速度は二量化の速度よりも大きいことなどの事実を認めている。さらに著者は、ウレタン化の併起しうる条件下での重合反応について研究した。すなわち安息香酸ナトリウムの存在のもとにイソシアシ酸エステルと n- ブチルアルコールとを作用させ、その速度を解析して三量化とウレタン化との速度定数の比を求めたところ、この比は反応温度の上昇とともに増大し、通常の実験条件下では反応初期における三量化の速度はウレタン化の速度よりも大

きいこと、および安息香酸ナトリウムのウレタン化促進効果がイソシアン酸ブチルエステルにおいては顕著であるのにたいしてフェニルエステルでは大きくないことなどをみいだしている。

第3章はトリレンジイソシアナートとポリプロピレングリコールとの反応によって、いわゆるウレタンエラストマーを形式する過程の物理化学的研究の成果について記述したものである。まず両原料の配合比とプレポリマー生成速度との関係および反応次数などを明らかにしたのち、各種の架橋剤を使用して行なったゲル化実験について、架橋剤とイソシアン酸基とのモル比とゲル化生起の有無およびゲル化時間の長短との関係、および架橋の反応温度とゲル化時間との関係から求めたみかけの活性化エネルギーの問題などを論じている。さらに塩化アンモニウムまたは過塩素酸アンモニウムなどの無機塩を共存させた場合、ゲル化時間は短縮されるがみかけの活性化エネルギーはほとんど低下しないことなど、無機充填剤の作用に関する新しい知見をも得ている。

第4章においては第2章でみいだされた諸事実を反応分子の電子状態を考察することによって解釈しようとして分子軌道法的研究を行なった結果が述べられている。

まず拡張ヒュッケル法を用いて脂肪族および芳香族のイソシアン酸エステルの電子状態を計算し、イソシアン酸基部分の反応性について理論的に期待される諸性質を明らかにし、その結果にもとづいてイソシアン酸エステルとアルコールとのあいだに仮定された反応中間体的配位体の電子状態について詳細な検討を加えた結果、ウレタン化反応においてはイソシアン酸基の炭素のp軌道とアルコール酸素の孤立電子対軌道との重なりによる2分子錯体の形成によりイソシアン酸基の炭素が活性化されてさらにいま1分子のアルコールと3分子錯体を形成しうようになることが予想されると述べている。さらにイソシアン酸エステルとアミンとの相互作用についても同様の配位体を仮定してその電子状態をしらべ、アミン系化合物のウレタン化促進効果はその求核中心とイソシアン酸基炭素とのあいだの電荷移動型相互作用にもとづく混成変化によってイソシアン酸基のアルコールにたいする反応性を増大せしめることに起因するとして説明しうることを示した。またこの機構により、各種のイソシアン酸エステルのウレタン化反応性の相違、および触媒にたいする挙動の相違などが、理論反応性指数により説明されることを明らかにしている。

イソシアン酸エステルの重合反応についても同趣旨の理論的計算を行ない、その結果、イソシアン酸エステルと触媒分子とが配位錯体をつくることによってイソシアン酸基の窒素の孤立電子対を活性化して他のイソシアン酸エステル分子のイソシアン酸基炭素のp軌道部に配位してその窒素を活性化し、さらに一度これと同じ過程をくりかえしたのち、安定な6員環を形成すると同時に触媒分子を脱離することになるとの推論を下している。なおこの機構にもとづいて求められた理論反応性指数は、各イソシアン酸エステルの重合反応性の相違を説明しうること、また二量体と三量体との安定性の相違をも理論的に説明し得ることなどを明らかにしている。

第2編はハロゲン化脂肪族炭化水素とシアン酸塩とから中間的に生成するイソシアン酸エステルを経て一挙にウレタンあるいはイソシアヌル酸エステルをえる反応ならびにそれらの2, 3の応用について研究した結果をまとめたものである。第1章においてこれに関係ある従来の研究の成果を展望して本研究のおかれた位置を明確にしようとしている。

第2章はN-モノ置換カルバミン酸エステルの合成法としての前記反応の研究について述べたものであ

る。ジメチルホルムアミドを溶媒として脂肪族ハロゲン化物、シアン酸カリウムおよびアルコールとから N-モノ置換カルバミン酸エステルとイソシアヌル酸エステルとがえられること、そのハロゲン化物の反応性はヨウ化物、臭化物、塩化物の順に小さくなるがヨウ化物からはイソシアヌル酸エステルの生成が多く、カルバミン酸エステルの合成法としては臭化物が適していること、シアン酸塩としてアルカリ塩以外の塩、たとえばバリウム塩または鉛塩を用いたときは反応は遅いうえにイソシアヌル酸エステルのみしか生成しないことなどの事実が認められると述べ、さらに著者はカルバミン酸エステルとシアン酸エステルとの生成割合にたいして反応温度、アルコール添加量の多少、原料ハロゲン化物およびアルコールの構造、とくにハロゲン化アルキルおよびアルコールの炭素の数などの諸因子がどのような影響を及ぼすかを詳細に検討し、その結果、好収率でカルバミン酸エステルのえられる条件を確立し、その方法を用いて10種あまりの新化合物を含む各種の N-モノ置換カルバミン酸エステルを合成している。

第3章においてはアルコールの存在下においてハロゲン化アルキルからイソシアン酸トリアルキルを生成する反応について研究した結果が記載されている。著者はジメチルホルムアミドを溶媒として臭化 n-ブチルまたは s-ブチルとシアン酸カリウムとを 100°C で3時間反応させたときイソシアヌル酸トリブチルのほかに多量のイソシアン酸ブチルが重合しないで残存していることを確かめ、さらに上記の反応系に n-ブチルアルコールを添加した場合はイソシアヌル酸トリブチルの収量が増大し、しかもその傾向は臭化 s-ブチルを用いた場合に著しいことをみいだした。そこで同じ反応系に n-ブチルアルコールのかわりに N-n-ブチルまたは s-ブチルカルバミン酸 -n-ブチルを添加したところ、イソシアヌル酸トリブチルの生成が著しく促進されることを認めるなどの各種の実験結果から、前述のアルコール添加による効果は、それによって二次的に生成したカルバミン酸エステルがイソシアン酸エステルの三量化を促進する作用をもつことに基づくものであると判断している。なおこの促進効果は、反応系内にシアン酸カリウムが共存してはじめて実際に発揮されるという興味ある結果をもみいだしている。

第4章は第2章の方法で生成される N-モノ置換カルバミン酸エステルの酸性加水分解により第一アミンを得る方法についての研究結果が述べられている。まず出発原料として臭化 -n-ブチルを選び、各種のアルコールを用いて n-ブチルアミンの収率を比較した結果、エチレングリコールの使用が望ましいことを認めたので、ついでこれをアルコール成分にとり、炭素数3ないし14の臭化 -n-アルキル、ハロゲン化アリル、塩化ベンジルから出発して、きわめて簡単な操作により65ないし90%の収率で対応する第一アミンがえられることをみいだしている。なお臭化 -s-アルキルを用いたときは34ないし40%の低収率しかえられなかったと述べている。

第5章は第2章の方法を水酸基をもつ高分子のウレタン化反応に応用した結果について述べたものである。繊維素およびその誘導体をイソシアン酸エステルで処理してその性質を変えようとする試みはいうまでもなくよく知られているが、著者はハロゲン化炭化水素とシアン酸アルカリとを用いて一挙に繊維のウレタン化処理を試みている。すなわち、まず第二次酢酸セルロースにたいし、いろいろの条件下でハロゲン化脂肪族炭化水素とシアン酸カリウムとをジメチルホルムアミド中で作用させたところ、好条件のもとでは酢酸セルロースの遊離水酸基の80%以上がウレタン化されることをみいだし、その方法でえた多種のウレタン化酢酸セルロースにつき各種有機溶媒にたいする溶解性の変化をしらべ、またその撥水性の顕著

な増大をみとめている。なおセルロースについても反応条件を選ぶことによってその遊離水酸基の大部分をウレタン化することができると述べている。

論文審査の結果の要旨

イソシアン酸エステルの生成と反応は、ウレタン系高分子物質の製造に関連して重要な工業的意義をもっている。著者は、このような実際の意義をたえず念頭におきながら、つとめて理論的ないしは物理化学的方法の活用をはかってはばその目的を達している。すなわちイソシアン酸基の関係するいくつかの反応の実験的研究において、高次の競争反応の併起する複雑な反応系の速度解析を忠実に行ない、さらにその速度論的基礎に立って、溶媒ならびに触媒の関与する多成分系の成分間相互作用の本性を分子軌道法的に究明し、その知見を自己の詳しい実験において得られた豊富な経験事実に基づいてその理解を容易にしている。その結果イソシアン酸エステルとアルコールとの反応、その重合反応、およびそれらの両反応の併起する場合における各素反応機構を明らかにする手がかりがえられ、またイソシアン酸基とアルコール、アミン、およびその他の求核的試薬との相互作用の様式とその効果とが分子レベルで解釈され、さらに各種のイソシアン酸エステルの構造と反応性との関連にたいする合理的な説明が与えられた。

著者はこれらの知識を基礎として、ハロゲン化炭化水素とシアン酸塩とを出発物質とするイソシアン酸エステルの生成反応について研究し、この反応系にさらにアルコールを共存させることによって N-置換カルバミン酸エステルを製造し、さらにはこの過程を経て第二アミンを全く含まない第一アミンを得る新しい実験室的方法を提出し、また上記反応を高分子化合物の水酸基のウレタン化に応用して実際の成果を収めると同時に、上記反応におけるウレタンの特異な触媒的效果をもみいだしている。

以上述べたようにこの論文は、イソシアン酸エステルとアルコールとの反応およびその重合反応、ならびにハロゲン化炭化水素とシアン酸アルカリとの反応によるイソシアン酸エステルの生成反応を題材とし、特殊な溶媒および触媒の共存下におけるこれら反応成分間の相互作用の本性を理論および実験の両面より追究して学術上貴重な多くの事実を明らかにするとともに、イソシアン酸エステルの関与するいくつかの新しい実際の反応方法の確立に貢献したものであるということができ、学術上工業上寄与するところが多いと考えられる。

よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。